

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/012515 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A22C 13/00, C08J 5/18 (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008224 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Juli 2003 (25.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 35 018.3 31. Juli 2002 (31.07.2002) DE (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): RAUPACH, Roland [DE/DE]; Hirschbachstrasse 20, 64354 Reinheim (DE). EYMAN, Rolf [DE/DE]; Georg-Büchner-Strasse 22, 64354 Reinheim (DE).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LASER MARKABLE CARRIER UNIT

(54) Bezeichnung: LASERMARKIERBARE FLEXIBLE TRÄGEREINHEIT

(57) Abstract: The invention relates to a laser marking of a flexible, inner carrier layer of a multilayer carrier unit. The invention is characterized in that the laser marking of the inner carrier layer takes place through one or several separate or separable flexible outer laser-inactive carrier layers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Laserbeschriftung einer flexiblen inneren Trägerschicht einer mehrschichtigen Trägereinheit, die sich dadurch auszeichnet, dass die Laserbeschriftung der inneren Trägerschicht durch eine oder mehrere voneinander getrennte oder trennbare flexible äussere laserinaktive Trägerschichten hindurch erfolgt.

WO 2004/012515 A1

### **Lasermarkierbare flexible Trägereinheit**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Laserbeschriftung einer flexiblen inneren Trägerschicht einer mehrschichtigen Trägereinheit, die sich  
5 dadurch auszeichnet, dass die Laserbeschriftung der inneren Trägerschicht durch eine oder mehrere voneinander getrennte oder trennbare flexible äußere laserinaktive Trägerschichten hindurch erfolgt.

Wachsende Bedeutung gewinnt die berührungslose, sehr schnelle und  
10 flexible Markierung mit Lasern bei Verpackungen aus Kunststoff. So müssen häufig Verfallsdaten, Barcodes, Firmenlogos, Seriennummern, etc., auf Kunststoffen oder Kunststofffolien aufgebracht werden. So werden in der DE 198 10 952 ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhüllen auf der Basis von natürlichen und/oder synthetischen Polymeren durch den  
15 Zusatz eines lasersensitiven Pigments durch Laserstrahlen markierbar gemacht.

Das in der DE 198 10 952 beschriebene Verfahren ist allerdings nicht für mehrschichtige Trägereinheiten, wie z.B. Doppelsäcke, geeignet. Bei der  
20 Verpackung bestehen Kunststoffdoppelsäcke in der Regel aus zwei Säcken, die ineinander gestellt werden. Die Beschriftung des inneren Sackes erfolgt von Hand oder mit einem automatischen Etikettierer, der ein vorgedrucktes Etikett auf den Innensack aufbringt. Anschließend wird der erste Sack nach der Befüllung in den zweiten Sack hineingestellt. Beim  
25 Einsatz dieses Doppelsackes beim Kunden kann der gegebenenfalls verschmutzte äußere Sack entfernt und der saubere innere Sack in den Produktionsbereich zur Entleerung gegeben werden. Die zuvor erfolgte Etikettierung des inneren Kunststoffsackes dient dabei der Identifikation des abgefüllten Produkts und den Sicherheitsanforderungen bei abgefüllten  
30 Gefahrstoffen, auch nachdem der Außensack mit dem Produktetikett entfernt ist.

Von Nachteil ist dabei, dass die händische Etikettierung des Innensackes sehr hohe Personalkosten verursacht und daher nur bei sehr kleinen Produktionschargen wirtschaftlich vertretbar ist. Neben den beschriebenen Doppelsäcken bestehend aus zwei manuell ineinander vorkonfektionierten Säcken, die ineinander gestellt werden, gibt es im Markt einen doppelten Kunststoff sack, der eine besondere Herstell- und Verschlusstechnik aufweist, die derart ist, dass falls der äußere Sack nach dem Öffnen entfernt wird, ein sauberer, aber diesmal noch verschlossener Innensack zur Verfügung steht. Hierbei ist das Problem, dass nach dem Entfernen des äußeren Sacks, welcher auch zumeist das Produktetikett trägt, der Innensack keine Beschriftung aufweist, die dem Anwender die Identifizierung des Inhalts ermöglicht.

Einige erforderliche Produktangaben, wie z. B. Chargennummer, Artikelnummer, Abfülldatum, etc., sind erst kurz vor der Abfüllung bekannt und werden in der Regel auf dem Außenetikett oder auf der Außenseite des Sackes mittels einer geeigneten Kennzeichnungsmethode angebracht.

Der innere und der äußere Sack können bei einem Doppelsack am oberen Rand punktuell oder umlaufend geschlossen, miteinander verklebt sein. Diese Verklebung ermöglicht ein leichtes Öffnen für den Befüllvorgang und verhindert das Eindringen von Füllstoff zwischen den beiden Sacklagen.

Nachteilig ist aber, dass diese Verklebung die Beschriftung des inneren Sacks vor und nach der Befüllung verhindert. Eine Innensackmarkierung mit den erforderlichen Angaben konnte bisher nicht, weder automatisiert noch manuell, mit ausreichender Wirtschaftlichkeit realisiert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher ein Markierverfahren für mehrschichtige flexible Trägereinheiten zu finden, das es ermöglicht, durch die äußeren Schichten die innere Schicht zu markieren, ohne Markierung bzw. Beschädigung der äußeren Schichten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass wenn man bei mehrschichtigen flexiblen Trägereinheiten aus Kunststoffen, die innere Schicht mit einem lasersensitiven Pigment und/oder Additiv dotiert oder auf die innere Schicht eine lasermarkierbare Schicht aufbringt, unter Einwirkung von Laserlicht eine Markierung mit hohem Kontrast bei dem Mehrschichtsystem nur auf der inneren Schicht erfolgt.

Gegenstand der Erfindung sind daher lasermarkierbare flexible Trägereinheiten aus Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer inneren flexiblen Trägerschicht und ein oder mehreren voneinander trennbaren oder getrennten flexiblen äußeren laserinaktiven Trägerschichten bestehen, wobei die innere Schicht ein oder mehrere lasersensitive Pigmente und/oder Additive enthält.

Bei der Bestrahlung der Trägereinheit dringt das Laserlicht durch die äußeren Schicht ohne Markierungen und/oder Beschädigungen zu hinterlassen hindurch und markiert bzw. beschriftet die innere Trägerschicht. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich bei Doppelsäcken durch den äußeren Sack den inneren Sack zu markieren und die erforderlichen Informationen, wie z.B. Produktinhalt, Chargennummer, etc., aufzubringen.

Durch die Verwendung eines laserabsorbierenden Pigments oder Additivs in der inneren Kunststoffschicht findet bei der Absorption des Laserstrahls eine Karbonisierung oder ein Aufschäumen in der zu markierenden Schicht statt, wodurch eine dauerhafte und kontrastreiche dunkle Markierung erzielt wird.

Die für die Markierung geeigneten laserlichtabsorbierenden Substanzen basieren vorzugsweise auf Anthracen, Pentaerythrit, Kupferphosphaten, Kupferhydroxidphosphaten, z.B. Libethenit, Molybdändisulfid, Antimon(III)oxid und Wismuthoxychlorid, plättchenförmigen, insbesondere

transparenten oder semi-transparenten, Substraten aus z. B. Schichtsilikaten, wie etwa synthetischer oder natürlicher Glimmer, Talkum, Kaolin, Glasplättchen, SiO<sub>2</sub>-Plättchen oder synthetischen trägerfreien Plättchen. Weiterhin kommen auch plättchenförmige Metalloxide wie z. B. plättchenförmiges Eisenoxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Siliziumdioxid, LCP's (Liquid Crystal Polymers), holographische Pigmente, leitfähige Pigmente oder beschichtete Graphitplättchen in Betracht.

Als plättchenförmige Pigmente können auch Metallplättchen eingesetzt werden, die unbeschichtet oder auch mit einer oder mehreren Metalloxidschichten bedeckt sein können; bevorzugt sind z. B. Al-, Cr-, Fe-, Au-, Ag- und Stahlplättchen. Sollten korrosionsanfällige Metallplättchen wie z. B. Al-, Fe- oder Stahlplättchen unbeschichtet eingesetzt werden, werden sie vorzugsweise mit einer schützenden Polymerschicht überzogen.

Besonders bevorzugte Substanzen sind unbeschichtete oder mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete Glimmerschuppen. Als Metalloxide werden dabei sowohl farblose hochbrechende Metalloxide, wie insbesondere Titandioxid, Antimon(III)oxid, Zinkoxid, Zinnoxid und/oder Zirkoniumdioxid verwendet als auch farbige Metalloxide wie z. B. Chromoxid, Nickeloxid, Kupferoxid, Kobaltoxid und insbesondere Eisenoxid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Insbesondere bevorzugt wird als Absorbermaterial Antimon(III)oxid allein oder in Kombination mit Zinnoxid verwendet.

Pigmente auf der Basis transparenter oder semitransparenter plättchenförmiger Substrate werden z. B. beschrieben in den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 454, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017, 38 42 330, 44 41 223, 196 18 569, 196 38 708, 197 07 806 und 198 03 550.

Diese Substrate sind bekannt und größtenteils kommerziell erhältlich, z. B. unter der Marke Iriodin<sup>®</sup> Laserflair der Fa. Merck KGaA, und/oder können nach dem Fachmann bekannten Standardverfahren hergestellt werden.

- 5 Beschichtete SiO<sub>2</sub>-Plättchen sind z. B. bekannt aus der WO 93/08237 (nasschemische Beschichtung) und der DE-OS 196 14 637 (CVD-Verfahren).

- 10 Mehrschichtpigmente basierend auf Schichtsilikaten sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 196 18 569, DE 196 38 708, DE 197 07 806 und DE 198 03 550 bekannt. Besonders geeignet sind Mehrschichtpigmente, die folgenden Aufbau besitzen:

- 15 Glimmer + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>  
Glimmer + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Glimmer + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + (Sn, Sb)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Glimmer + SiO<sub>2</sub> + (Sn, Sb)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Glimmer + (Sn, Sb)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
SiO<sub>2</sub>-Plättchen + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>  
20 SiO<sub>2</sub>-Plättchen + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + (Sn, Sb)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Glas-Plättchen + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + (Sn, Sb)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- 25 Besonders bevorzugte laserlichtabsorbierende Substanzen sind natürlicher oder synthetischer Glimmer, mit TiO<sub>2</sub> beschichtete Glimmerplättchen, leitfähige Pigmente, wie z.B. mit (Sn,Sb)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtete plättchenförmige Substrate, Antimon und Antimon(III)oxid, Anthracen, Pentaerythrit, Kupferhydroxidphosphate, Molybdändisulfid, undotiertes oder mit Zinnoxid dotiertes Antimon(III)oxid und Wismuthoxychlorid sowie Gemische der genannten Substanzen.

30

Durch den Zusatz der lasersensitiven Pigmente und/oder Additive in Konzentrationen von 0,05 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 6 Gew.%

und insbesondere von 0,1 bis 3 Gew.% bezogen auf die innere Trägerschicht bzw. bezogen auf die laserdotierte Schicht auf der Oberfläche der inneren Trägerschicht (z.B. das Etikett), wird bei der Lasermarkierung ein hoher Kontrast und eine hohe Kantenschärfe erzielt.

5

Wird ein Gemisch von mehreren unterschiedlichen lasersensitiven Pigmenten und/oder Additiven eingesetzt, so sollte die Gesamtkonzentration 10 Gew.% nicht übersteigen.

10 Die Konzentration des lasersensitiven Pigments und/oder Additivs ist abhängig vom eingesetzten Kunststoffsystem. Der geringe Anteil an Pigment bzw. Additiv verändert das Kunststoffsystem nicht bzw. nur unwesentlich und beeinflusst weiterhin auch nicht dessen Verarbeitbarkeit.

15 Die inneren und die äußeren Schichten der Trägereinheit können aus verschiedenen Kunststoffen oder aus den gleichen Kunststoffen bestehen. Geeignete Kunststoffe sind insbesondere Duroplaste und Thermoplaste.

20 Die inneren und äußeren Schichten der lasermarkierbaren Trägereinheiten können aus den bekannten Thermoplasten sowie Duroplasten, wie sie z. B. im Ullmann, Bd. 15, S. 457 ff., Verlag VCH beschrieben werden, bestehen. Besonders geeignet sind Polyethylen, Polypropylen, Polyamide, Polyester, Polyesterester, Polyetherester, Polyphenylenether, Polyacetale, Polybutylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetal, Polystyrol, 25 Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Vinylacetat, Polycarbonat, Polyethersulfone und Polyetherketone sowie deren Copolymeren und/oder Mischung.

30 Vorzugsweise bestehen die inneren Trägerschichten der Trägereinheit aus Polyethylen oder Polypropylen und gegebenenfalls Copolymeren mit z.B. Vinylacetat.

Die inneren und/oder äußeren Schichten können transparent oder mit Farbmitteln in allen oder gegebenenfalls nur in einer der Schichten eingefärbt sein. Die Farbmittel erlauben farbliche Variationen jeder Art und beeinflussen nicht das Markierergebnis. Geeignete Farbmittel sind insbesondere farbige Metalloxidpigmente, wie z.B.  $\text{TiO}_2$ , sowie organische Pigmente und Farbstoffe. Üblicherweise werden die Farbmittel in Mengen von 0 bis 6 Gew.% bezogen auf die Trägerschicht eingesetzt.

Die Markierung der inneren Trägerschicht wird möglich, indem die lasersensitiven Pigmenten und/oder Additive in den Kunststoff eingearbeitet werden oder auf die Oberfläche der innenliegenden Schicht eine markierbare Beschichtung aufgebracht wird. Diese markierbare Schicht, die lasersensitive Pigmenten und/oder Additive enthält, wird durch übliche Techniken, wie z.B. mittels Coextrusion, Lackierung, Beschichtung oder Bedruckung, auf die Innenschicht aufgebracht. Vorzugsweise wird die lasermarkierbare Schicht auf die Innenfolie durch Coextrusion einer mit dem lasermarkierbaren Pigment gefüllten Coextrusionsmasse aufgebracht. Ferner kann ein Etikett, das lasersensitive Pigmente enthält, auf die Innenfolie aufgeklebt werden.

Bei den Trägereinheiten handelt es sich um Packmittel- oder Nahrungsmittelhüllen bzw. -folien, mit mindestens zwei, ferner drei oder vier, Trägerschichten. Bei den Trägerschichten handelt es sich vorzugsweise Folien und Verbundfolien.

Bei den Folien kann es sich um monolithische oder auch Mehrschichtextrusionsfolien handeln, beispielsweise hergestellt nach dem Blasfolien- oder Chill-Roll-Verfahren. Die Trägerschichten, wie z.B. Säcke und Folien, können zusätzlich mit Klebeschichten und/oder Lackschichten versehen sein.



Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere geeignet zur Markierung von Innensäcken bei Doppelsäcken, zwei oder mehr übereinanderliegenden Folien, wobei die einzelnen Schichten nicht flächig miteinander verbunden sind.

5

Die Markierung der flexiblen Trägereinheit ist leicht zu handhaben. Die Markierung erfolgt in der Kunststoffmatrix, indem das lasersensitive Pigment und/oder Additiv mit dem Kunststoffgranulat gemischt und unter Wärmeeinwirkung verformt wird. Dem Kunststoffgranulat können bei der Einarbeitung der lasersensitiven Substanz gegebenenfalls Haftmittel, organische polymerverträgliche Lösemittel, Stabilisatoren und/oder unter den Arbeitsbedingungen temperaturstabile Tenside zugesetzt werden. Die Herstellung der so dotierten Kunststoffgranulate erfolgt in der Regel so, dass in einem geeigneten Mischer das Kunststoffgranulat vorgelegt, mit üblichen Zusätzen benetzt und danach die lasersensitive Substanz zugesetzt und untergemischt wird. Die Farbgebung des Kunststoffs erfolgt in der Regel über ein Farbkonzentrat (Masterbatch) oder Compound. Die so erhaltene Mischung kann dann direkt in einem Extruder oder einer Spritzgußmaschine verarbeitet werden. Auf diese Weise wird das lasersensitive Pigment im Kunststoff homogen verteilt.

10  
15  
20

Bei der Applikation der lasersensitiven Schicht auf die Oberfläche der inneren Trägerschicht kann die lasersensitive Substanz direkt auf den zu beschriftenden Kunststoff auf- und/oder eingetragen werden. Die Absorber-Komponente wird auf die Oberfläche des zu markierenden Systems durch übliche Techniken, wie coextrudieren, lackieren, pinseln, bürsten, drucken, sprühen, rakeln, kleben, aufgetragen. Die Schichtdicke beträgt in der Regel 0,1 bis 10000 nm, vorzugsweise 10 bis 5000 nm, insbesondere 50 bis 3000 nm.

25  
30

Weiterhin kann auch eine Kunststoffolie dotiert mit einem lasersensitiven Pigment auf die innere Trägerschicht aufgeklebt werden. Dieses Verfahren wird insbesondere bei der Laserbeschriftung von Etiketten eingesetzt.

- 5 Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, dass der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines CO<sub>2</sub>- oder Nd : YAG-Lasers gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem Excimer-Laser, z. B. über eine Maskentechnik, möglich. Jedoch sind auch mit anderen herkömmlichen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem
- 10 Bereich hoher Absorption der verwendeten laserlichtabsorbierenden Substanz aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Die erhaltene Markierung wird durch die Bestrahlungszeit (bzw. Pulszahl bei Pulslasern) und Bestrahlungsleistung des Lasers sowie des verwendeten Kunststoffsystems bzw. Lacksystems bestimmt. Die Leistung der
- 15 verwendeten Laser hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

- Der verwendete Laser hat im allgemeinen eine Wellenlänge im Bereich von 157 nm bis 10,6 µm, vorzugsweise im Bereich von 532 nm bis 10,6 µm.
- 20 Beispielsweise seien hier CO<sub>2</sub>-Laser (10,6 µm) und Nd : YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) oder gepulste UV-Laser erwähnt. Die Excimerlaser weisen folgende Wellenlängen auf: F<sub>2</sub>-Excimerlaser (157 nm), ArF-Excimerlaser (193 nm), KrCl-Excimerlaser (222 nm), KrF-Excimerlaser (248 nm), XeCl-Excimerlaser (308 nm), XeF-Excimerlaser (351 nm), frequenzvervielfachte
- 25 Nd : YAG-Laser mit Wellenlängen von 355 nm (frequenzverdreifacht) oder 265 nm (frequenzvervieracht). Besonders bevorzugt werden Nd : YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) und CO<sub>2</sub>-Laser eingesetzt. Die Energiedichten der eingesetzten Laser liegen im allgemeinen im Bereich von 0,3 mJ/cm<sup>2</sup> bis 50 J/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 0,3 mJ/cm<sup>2</sup> bis 10 J/cm<sup>2</sup>.

30

Bei der Verwendung von gepulsten Lasern liegt die Pulsfrequenz im allgemeinen im Bereich von 1 bis 30 kHz. Entsprechende Laser, die im

erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind kommerziell erhältlich.

5 Die Verwendung der flexiblen lasermarkierbaren Trägereinheit kann auf allen Gebieten erfolgen, wo bisher übliche Druckverfahren oder Etiketten zur Beschriftung von Packmitteln eingesetzt werden, z.B. bei der Verpackung im Lebensmittelbereich, bei Pharmaprodukten oder im Spielzeugbereich. Die Markierungen auf den Verpackungen zeichnen sich  
10 dadurch aus, dass sie wisch- und kratzfest, stabil bei nachträglichen Sterilisationsprozessen, und hygienisch rein beim Markierungsprozess aufbringbar sind.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu begrenzen. Die angegebenen Prozentangaben sind Gewichtsprozent.

15

Beispiele:

Beispiel 1

20 Eine innere Verbund-Folie aus Polyethylen, Schichtdicke 80 µm, wird coextrudiert. In die äußere weiße Schicht der Innenfolie werden 2,0 Gew. % Iriodin® LS 825 (lasersensitives leitfähiges Pigment der Firma Merck KGaA) eingebracht, während die innere produktberührende Schicht der Innenfolie keine Pigmente oder Farbanteile enthält.

25

Die Zugabe des lasersensitiven Pigments erfolgt über ein Masterbatch um eine homogene Verteilung zu erzielen. Die äußere Folie besteht aus Polyethylen, Schichtdicke 140 µm. Die Folie ist transparent und wird ohne lasersensitives Pigment gefertigt.

30

Die beiden Folien werden zu Säcken verarbeitet, wobei der innere Sack die laserpigmentierte Außenschicht aufweist, während der äußere Sack

transparent ist und mit dem inneren Sack am oberen Rand verklebt wird. Diese Verklebung verhindert eine Etikettierung des inneren Sacks kurz vor der Befüllung, da auf den inneren Sack nicht zugegriffen werden kann. Es ist aber möglich kurz vor der Befüllung des Sackes eine beliebig variable und dauerhafte Beschriftung, auf der äußeren pigmentierten Trägerschicht der Innenfolie, mit einem Nd : YAG-Laser, bei einer Wellenlänge von 1064 nm, durchzuführen. Die erzielte Beschriftung ist kontrastreich und gut lesbar.

## 10 Beispiel 2

Ein Etikett aus Polyethylen, Schichtdicke 90 µm, wird mit 3 Gew.% Iriodin® LS 825 ausgerüstet. Dieses Etikett wird bei der Herstellung des Doppelsackes auf den inneren Sack aufgeklebt. Anschließend wird der innere Sack in den äußeren Sack eingebracht und die oberen Ränder der beiden Säcke miteinander verbunden. Die Zugabe des Laserpigments in dem Etikett erfolgt über ein Masterbatch um eine homogene Verteilung zu erzielen.

20 Wahlweise kann das Etikett vor dem Aufbringen farblich variabel bedruckt sein. Beispielsweise mit einem orangefarbenen Feld, um im Bedarfsfall der Gefahrstoffverordnung zu entsprechen. Die Farbe auf der Oberfläche des Etiketts darf hierbei den Laserstrahl nicht absorbieren.

25 Kurz vor der Befüllung des Sackes erfolgt eine beliebig variable und dauerhafte Beschriftung, durch die äußere Folie hindurch, auf dem innen angebrachten Etikett, mit einem Nd : YAG-Laser bei einer Wellenlänge von 1064 nm. Die erzielte Beschriftung ist kontrastreich und gut lesbar.

### Patentansprüche

1. Lasermarkierbare flexible Trägereinheit, dadurch gekennzeichnet,  
dass sie aus einer inneren flexiblen Trägerschicht und ein oder  
mehreren voneinander trennbaren oder getrennten flexiblen äußeren  
laserinaktiven Trägerschichten besteht, wobei die innere Schicht ein  
oder mehrere lasersensitive Pigmente oder Additive enthält.
2. Lasermarkierbare flexible Trägereinheit nach Anspruch 1, dadurch  
gekennzeichnet, dass die innere Trägerschicht als lasersensitives  
Pigment oder Additiv Anthracen, Pentaerythrit, Kupferphosphate,  
Kupferhydroxidphosphate, Molybdändisulfid, Antimon(III)oxid,  
Wismuthoxychlorid, Schichtsilikate, Glasplättchen, SiO<sub>2</sub>-Plättchen,  
Metalloxidplättchen, leitfähige Pigmente, holographische Pigmente,  
Perlglanzpigmente, mit Antimon dotiertes Zinnoxid, beschichtete  
Graphitplättchen oder deren Gemische enthält.
3. Lasermarkierbare flexible Trägereinheit nach Anspruch 2, dadurch  
gekennzeichnet, dass das Schichtsilikat natürlicher oder synthetischer  
Glimmer, Kaolin oder Talkum ist.
4. Lasermarkierbare flexible Trägereinheit nach Anspruch 2, dadurch  
gekennzeichnet, dass Perlglanzpigment auf Glimmerplättchen, SiO<sub>2</sub>-,  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder Glasplättchen basiert.
5. Lasermarkierbare flexible Trägereinheit nach Anspruch 2, dadurch  
gekennzeichnet, dass Perlglanzpigment ein mit TiO<sub>2</sub> beschichtetes  
Glimmerpigment ist.
6. Lasermarkierbare flexible Trägereinheit nach Anspruch 3, dadurch  
gekennzeichnet, dass das leitfähige Pigment ein mit (Sn,Sb)O<sub>2</sub>  
beschichtetes plättchenförmiges Substrat ist.

- 5 7. Lasermarkierbare flexible Trägereinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an lasersensitiven Pigment und/oder Additiv in der inneren Trägerschicht 0,05 bis 10 Gew.% bezogen auf die Trägerschicht bzw. bezogen auf die laserdotierte Oberflächenschicht der Trägerschicht beträgt.
- 10 8. Lasermarkierbare flexible Trägereinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägereinheit aus Kunststoff besteht.
- 15 9. Lasermarkierbare flexible Trägereinheit nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff ein Thermoplast oder ein Duroplast ist.
- 20 10. Lasermarkierbare flexible Trägereinheit nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff aus Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyester, Polyesterester, Polyetherester, Polyphenylenether, Polyacetal, Polybutylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetal, Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Vinylacetat, Polycarbonat, Polyethersulfone und Polyetherketone sowie deren Copolymeren und/oder Mischung besteht.
- 25 11. Verfahren zur Beschriftung und Markierung einer flexiblen Trägereinheit bestehend aus einer inneren lasermarkierbaren flexiblen Trägerschicht und ein oder mehreren voneinander trennbare oder getrennte flexible äußere laserinaktive Trägerschichten, dadurch gekennzeichnet, dass ein lasersensitives Pigment und/oder Additiv in die innere Trägerschicht eingearbeitet oder auf die Oberfläche  
30 aufgebracht wird und die Laserbeschriftung der inneren Trägerschicht durch die äußeren Trägerschichten hindurch erfolgt, wobei nur die innere Schicht markiert wird.

12. Verfahren zur Beschriftung und Markierung einer lasermarkierbaren flexiblen Trägereinheit nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man einen CO<sub>2</sub>- oder Nd : YAG-Laser verwendet.
- 5 13. Lasermarkierbare flexible Trägereinheit aus Kunststoff beschriftet und markiert nach dem Verfahren von Anspruch 11.
- 10 14. Lasermarkierbare flexible Trägereinheit nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Doppelsäcke oder mehrschichtige Folien, die nicht flächig miteinander verbunden sind, handelt.
- 15
- 20
- 25
- 30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08224

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A22C13/00 C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A22C C08J C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 30 478 A (QUARZWERKE GMBH) 29 January 1998 (1998-01-29) the whole document	1-14
X	DE 199 05 415 A (HOECHST TRESPAPHAN GMBH) 17 August 2000 (2000-08-17) the whole document	1-14
Y	US 5 843 547 A (K. KÜLPER) 1 December 1998 (1998-12-01) the whole document	1-14
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 2003

Date of mailing of the international search report

13/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08224

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 941 663 A (KALLE NALO GMBH & CO.KG) 15 September 1999 (1999-09-15) cited in the application page 2, column 1, line 48 -page 3, column 1, line 4 page 3, column 1, line 20 - line 43 page 3, column 4, line 5 - line 16; claims 1-10	1-14
A	DE 196 42 040 C (SCHREINER ETIKETTEN UND SELBSTKLEBETECHNIK GMBH & CO.) 15 January 1998 (1998-01-15) the whole document	1
A	EP 0 190 997 A (CIBA-GEIGY AG) 13 August 1986 (1986-08-13) page 2, paragraph 2 -page 4, paragraph 2 page 5, paragraph 5 -page 6, paragraph 1 page 6, paragraph 3 -page 7, paragraph 3; claims 1-11	1
A	US 5 422 383 A (J. TAKAHASHI) 6 June 1995 (1995-06-06) column 4, line 8 - line 26; claims 1-8	1
P, X	WO 03 018700 A (TESA AG) 6 March 2003 (2003-03-06) page 2, line 15 - line 28 page 3, line 24 - line 29 page 4, line 27 -page 5, line 19; claims 1-19	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08224

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19630478	A	29-01-1998	DE 19630478 A1	29-01-1998
			AT 208280 T	15-11-2001
			DE 59705289 D1	13-12-2001
			WO 9804417 A1	05-02-1998
			EP 0914257 A1	12-05-1999
			ES 2167763 T3	16-05-2002
			JP 2000501670 T	15-02-2000
DE 19905415	A	17-08-2000	DE 19905415 A1	17-08-2000
			AU 2801200 A	29-08-2000
			CA 2357030 A1	17-08-2000
			CN 1340078 T	13-03-2002
			EE 200100408 A	16-12-2002
			WO 0047661 A1	17-08-2000
			EP 1155071 A1	21-11-2001
			JP 2002536520 T	29-10-2002
			ZA 200105512 A	17-01-2002
US 5843547	A	01-12-1998	DE 19509505 C1	25-01-1996
			DE 59600161 D1	28-05-1998
			EP 0732678 A1	18-09-1996
			ES 2116794 T3	16-07-1998
			JP 9081041 A	28-03-1997
EP 941663	A	15-09-1999	DE 19810952 A1	16-09-1999
			EP 0941663 A1	15-09-1999
DE 19642040	C	15-01-1998	DE 19642040 C1	15-01-1998
			AT 200650 T	15-05-2001
			AU 4616997 A	11-05-1998
			DE 59703393 D1	23-05-2001
			DK 866750 T3	13-08-2001
			WO 9816397 A1	23-04-1998
			EP 0866750 A1	30-09-1998
			ES 2159151 T3	16-09-2001
			NO 982560 A	04-06-1998
			PT 866750 T	30-10-2001
			US 6066437 A	23-05-2000
EP 190997	A	13-08-1986	AT 68138 T	15-10-1991
			AU 597240 B2	31-05-1990
			AU 5281286 A	24-12-1987
			BR 8600463 A	21-10-1986
			CA 1284125 C	14-05-1991
			CN 86100977 A ,B	06-08-1986
			DE 3681804 D1	14-11-1991
			DK 54086 A	06-08-1986
			EP 0190997 A2	13-08-1986
			ES 8706000 A1	01-08-1987
			FI 860493 A ,B,	06-08-1986
			IE 57213 B1	03-06-1992
			IL 77772 A	31-10-1989
			JP 2632800 B2	23-07-1997
			JP 61192737 A	27-08-1986
			KR 9207677 B1	14-09-1992
			MX 167831 B	15-04-1993
			NZ 215036 A	24-02-1989
			PT 81957 A ,B	01-03-1986

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08224

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 190997	A		ZA 8600802 A	24-09-1986
US 5422383	A	06-06-1995	CN 1103649 A	14-06-1995
			CN 1190105 A	12-08-1998
			JP 7025154 A	27-01-1995
			US 5578120 A	26-11-1996
WO 03018700	A	06-03-2003	DE 10142638 A1	08-05-2003
			WO 03018700 A1	06-03-2003

## Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08224

### A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A22C13/00 C08J5/18

**Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK**

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7	A22C	C08J	C08K
-------	------	------	------

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 30 478 A (QUARZWERKE GMBH) 29. Januar 1998 (1998-01-29) das ganze Dokument ---	1-14
X	DE 199 05 415 A (HOECHST TRESPAPHAN GMBH) 17. August 2000 (2000-08-17) das ganze Dokument ---	1-14
Y	US 5 843 547 A (K. KÜLPER) 1. Dezember 1998 (1998-12-01) das ganze Dokument ---	1-14
	--- -/--	

**X** Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

**X** Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

**"A"** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie anzugeben ist.

**\*X** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachlegend ist

**'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist**

**Datum des Abschlusses der internationalen Recherche**

**3. November 2003**

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

13/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

**Bevollmächtigter Bediensteter**

Permentier, W

## INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08224

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 941 663 A (KALLE NALO GMBH & CO.KG) 15. September 1999 (1999-09-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Spalte 1, Zeile 48 -Seite 3, Spalte 1, Zeile 4 Seite 3, Spalte 1, Zeile 20 - Zeile 43 Seite 3, Spalte 4, Zeile 5 - Zeile 16; Ansprüche 1-10 ---	1-14
A	DE 196 42 040 C (SCHREINER ETIKETTEN UND SELBSTKLEBETECHNIK GMBH & CO.) 15. Januar 1998 (1998-01-15) das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 190 997 A (CIBA-GEIGY AG) 13. August 1986 (1986-08-13) Seite 2, Absatz 2 -Seite 4, Absatz 2 Seite 5, Absatz 5 -Seite 6, Absatz 1 Seite 6, Absatz 3 -Seite 7, Absatz 3; Ansprüche 1-11 ---	1
A	US 5 422 383 A (J. TAKAHASHI) 6. Juni 1995 (1995-06-06) Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 26; Ansprüche 1-8 ---	1
P,X	WO 03 018700 A (TESA AG) 6. März 2003 (2003-03-06) Seite 2, Zeile 15 - Zeile 28 Seite 3, Zeile 24 - Zeile 29 Seite 4, Zeile 27 -Seite 5, Zeile 19; Ansprüche 1-19 -----	1

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/08224

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19630478 A	29-01-1998	DE 19630478 A1	29-01-1998
		AT 208280 T	15-11-2001
		DE 59705289 D1	13-12-2001
		WO 9804417 A1	05-02-1998
		EP 0914257 A1	12-05-1999
		ES 2167763 T3	16-05-2002
		JP 2000501670 T	15-02-2000
DE 19905415 A	17-08-2000	DE 19905415 A1	17-08-2000
		AU 2801200 A	29-08-2000
		CA 2357030 A1	17-08-2000
		CN 1340078 T	13-03-2002
		EE 200100408 A	16-12-2002
		WO 0047661 A1	17-08-2000
		EP 1155071 A1	21-11-2001
		JP 2002536520 T	29-10-2002
		ZA 200105512 A	17-01-2002
US 5843547 A	01-12-1998	DE 19509505 C1	25-01-1996
		DE 59600161 D1	28-05-1998
		EP 0732678 A1	18-09-1996
		ES 2116794 T3	16-07-1998
		JP 9081041 A	28-03-1997
EP 941663 A	15-09-1999	DE 19810952 A1	16-09-1999
		EP 0941663 A1	15-09-1999
DE 19642040 C	15-01-1998	DE 19642040 C1	15-01-1998
		AT 200650 T	15-05-2001
		AU 4616997 A	11-05-1998
		DE 59703393 D1	23-05-2001
		DK 866750 T3	13-08-2001
		WO 9816397 A1	23-04-1998
		EP 0866750 A1	30-09-1998
		ES 2159151 T3	16-09-2001
		NO 982560 A	04-06-1998
		PT 866750 T	30-10-2001
		US 6066437 A	23-05-2000
EP 190997 A	13-08-1986	AT 68138 T	15-10-1991
		AU 597240 B2	31-05-1990
		AU 5281286 A	24-12-1987
		BR 8600463 A	21-10-1986
		CA 1284125 C	14-05-1991
		CN 86100977 A ,B	06-08-1986
		DE 3681804 D1	14-11-1991
		DK 54086 A	06-08-1986
		EP 0190997 A2	13-08-1986
		ES 8706000 A1	01-08-1987
		FI 860493 A ,B,	06-08-1986
		IE 57213 B1	03-06-1992
		IL 77772 A	31-10-1989
		JP 2632800 B2	23-07-1997
		JP 61192737 A	27-08-1986
		KR 9207677 B1	14-09-1992
		MX 167831 B	15-04-1993
		NZ 215036 A	24-02-1989
		PT 81957 A ,B	01-03-1986

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/08224

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 190997	A		ZA	8600802 A	24-09-1986
US 5422383	A	06-06-1995	CN	1103649 A	14-06-1995
			CN	1190105 A	12-08-1998
			JP	7025154 A	27-01-1995
			US	5578120 A	26-11-1996
WO 03018700	A	06-03-2003	DE	10142638 A1	08-05-2003
			WO	03018700 A1	06-03-2003